

## Определение энтальпии смешения через микротвердость металлических сплавов

А. Г. Никифоров✉, Н. И. Косарев, Е. В. Феськова

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

✉ [ag\\_nikifouov@mail.ru](mailto:ag_nikifouov@mail.ru)

**Аннотация.** Представлена методика определения микротвердости металлических сплавов через энтальпию смешения, согласно которой поправочный коэффициент определять не обязательно.

*Цель работы:* на теоретическом уровне построить связь между микротвердостью и энтальпией смешения для металлических сплавов.

Проводимые исследования базировались на теории парных потенциалов. Металлические сплавы рассматривались как кристаллическая система, взаимодействие атомов внутри которой происходит с учетом нахождения данной системы в конденсированном состоянии.

Под воздействием индентора атомы смещались из равновесного положения и на поверхности исследуемого вещества оставался отпечаток. Разрушению подвергалась только некоторая доля связей и часть вещества вытеснялась индентором. Размер отпечатка не лимитирован и равен размеру атома. В результате внешнего воздействия в металлических сплавах изменялась энтальпия.

Получено соотношение, позволяющее установить связь микротвердости с концентрацией примеси металлического сплава и энтальпии смешения. Однако для определения данной связи потребовался поправочный коэффициент, равный отношению всех связей между атомами сплава к числу разорванных связей.

Методика предполагает рассмотрение процесса образования сплава через изменение его внутренней энергии. В этом случае внутренняя энергия изменялась на значение энтальпии смешения.

В результате появилась возможность теоретического определения микротвердости сплава любого состава, что дало возможность определить энтальпию смешения твердых растворов на основе измерения их микротвердости. Предложенный метод позволяет теоретически рассчитать микротвердость еще не изученных сплавов.

**Ключевые слова:** металлические сплавы, парные потенциалы, внутренняя энергия, микротвердость, энтальпия смешения

**Для цитирования:** Никифоров А. Г., Косарев Н. И., Феськова Е. В. Определение энтальпии смешения через микротвердость металлических сплавов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2025. Т. 18, № 5. С. 12–20. doi: 10.32603/2071-8985-2025-18-5-12-20.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Original article

## Determination of the Enthalpy of Mixing Through the Microhardness of Metal Alloys

A. G. Nikiforov✉, N. I. Kosarev, E. V. Feskova

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

✉ [ag\\_nikifouov@mail.ru](mailto:ag_nikifouov@mail.ru)

**Abstract.** The article presents a method for determining the microhardness of metal alloys through the enthalpy of mixing, according to which it is not necessary to determine the correction factor.

The aim of the work is to theoretically establish the relationship between microhardness and enthalpy of mixing for metal alloys.

The conducted research was based on the theory of paired potentials. Metal alloys were considered as a crystalline system, the interaction of atoms within which occurs taking into account the presence of this system in a condensed state.

Under the influence of the indenter, the atoms shifted from their equilibrium position and an imprint remained on the surface of the studied substance. Only a certain fraction of the bonds were destroyed, and part of the substance was displaced by the indenter. The size of the print is unlimited, and is equal to the size of an atom. As a result of external influences, the enthalpy in metal alloys changed.

A ratio has been obtained that makes it possible to establish a relationship between microhardness and the concentration of metal alloy impurities and the enthalpy of mixing. But to determine this bond, it took a correction factor equal to the ratio of all bonds between the alloy atoms to the number of broken bonds. The technique involves considering the process of alloy formation through a change in its internal energy. In this case, the internal energy was changed by the amount of the mixing enthalpy.

As a result, it became possible to theoretically determine the microhardness of an alloy of any composition, which made it possible to determine the enthalpy of mixing of solid solutions based on measuring their microhardness. The proposed method makes it possible to theoretically calculate the microhardness of alloys that have not yet been studied.

**Keywords:** metal alloys, paired potentials, internal energy, microhardness, enthalpy of mixing

**For citation:** Nikiforov A. G., Kosarev N. I., Feskova E. V. Determination of the Enthalpy of Mixing Through the Microhardness of Metal Alloys // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2025. Vol. 18, no. 5. P. 12–20. doi: 10.32603/2071-8985-2025-18-5-12-20.

**Conflict of interest.** The authors declare no conflicts of interest.

**Введение.** Вычисление энтальпии смешения металлических сплавов представляет важную задачу теоретической металлургии. Энтальпия смешения – это одна из термодинамических характеристик, которая позволяет оценивать энергию межмолекулярного взаимодействия. К настоящему времени нет теоретических расчетов энтальпии смешения металлических сплавов. Такие вычисления выполнены на систематической основе в представленной работе. Следует отметить, что экспериментальное определение энтальпии смешения очень трудоемко.

**Цель исследования** заключается в установлении связи энтальпии смешения с микрохарактеристиками изучаемого вещества и построении на основе этой связи модели, позволяющей определить энтальпию смешения через другие параметры, измерение которых в эксперименте не представляет большой трудности.

**Материал и методы исследования.** Для решения поставленной задачи была использована теория парных потенциалов\* [1]–[4]. Полученные в [5] расчетные значения демонстрируют согласо-

ванность с экспериментом. На основании результатов, полученных авторами этой и других статей (напр., [6], можно сделать вывод о допустимости использования представленных подходов для расчета энтальпии смешения.

Потенциальную энергию двух взаимодействующих атомов можно представить в виде  $W = W_1 + W_2$ , где  $W_1$ ,  $W_2$  – потенциальные энергии отталкивания и притяжения, Дж. Перепишем это уравнение согласно [1] в следующем виде:  $W = Aa^{-n} - Ba^{-m}$ , где  $a$  – расстояние между атомами, м;  $A$  и  $B$  – некоторые положительные постоянные;  $n$ ,  $m$  – показатели степени ( $n > m$ ).

Если энергия двух частиц достигла минимума, то сила, действующая между ними, равна нулю. Отсюда следует, что  $nAa^{-n} = mBa^{-m}$ .

Энергия  $W_0$  – энергия межатомного взаимодействия в случае нахождения атомов в равновесном состоянии, т. е. на расстоянии  $a_0$ , равна:

$$W_0 = Aa_0^{-n} - Ba_0^{-m}$$

или

$$W_0 = Ba_0^{-m} \left( \frac{m}{n} - 1 \right) = Aa_0^{-n} \left( 1 - \frac{n}{m} \right), \quad (1)$$

где  $a_0$  – равновесное расстояние между частицами, м, причем  $a = a_0$ .

\* Парный потенциал – одно из приближений, позволяющее перейти от многомерных измерений поверхности потенциальной энергии к многократному суммированию значений одной парной потенциальной функции от одной переменной – расстояния между атомами [5].

Из соотношений (1) можно вывести выражение для  $A$  и  $B$  в следующем виде:

$$A = \frac{W_0 m a_0^n}{m-n}, \quad B = \frac{W_0 n a_0^m}{m-n} \quad (2)$$

После подстановки  $A$  и  $B$  из (2) в (1) получим соотношение, называемое уравнением Густава Ми:

$$W = W_0 \frac{1}{(m-n)} \left[ m \left( \frac{a_0}{a} \right)^n - n \left( \frac{a_0}{a} \right)^m \right]. \quad (3)$$

Проанализируем, как будут изменяться величины, входящие в соотношение (3), если атомы попадут в конденсированную среду. Вообще говоря, можно считать, что в системе, построенной из  $N$  частиц, любая из них образует пару с каждой из  $(N-1)$  оставшихся частиц. Полное число таких пар равно  $\frac{N(N-1)}{2}$ , или приблизительно  $\frac{1}{2}N^2$ , поскольку  $N$  обычно большое число. Если число ближайших соседей в системе частиц обозначить  $c$ , то число пар частиц, расположенных рядом, равно  $\frac{1}{2}Nc$ , а полное число пар составляет  $\frac{1}{2}N^2$ . Таким образом, потенциальная энергия  $N$  одинаковых частиц в системе

$$W = 1/2 N^2 W_{\text{cp}}, \quad (4)$$

где  $W_{\text{cp}}$  – средняя энергия, приходящаяся на пару частиц. Теперь задача состоит в том, чтобы вычислить  $W_{\text{cp}}$  для разных систем. Предположим, что большая часть полной потенциальной энергии взаимодействия определяется непосредственным взаимодействием ближайших соседних частиц и задается (4).

Если предположить, что для отдельной пары частиц выполняется уравнение Ми (3), то потенциальная энергия взаимодействия ближайших соседей

$$U = \frac{1}{2} N^2 (A a^{-n} - B a^{-m}).$$

Чтобы подсчитать долю потенциальной энергии, обусловленную взаимодействием со всеми остальными частицами, лежащими вне ближайшей координационной сферы, следует ввести численную постоянную  $s$ , не сильно отличающуюся от единицы. Для системы, состоящей из  $N$  частиц, каждая из которых находится на расстоянии  $a$  от соседней, можно записать выражение

$$U = \frac{1}{2} Nc (s_n A a^{-n} - s_m B a^{-m}). \quad (5)$$

По (5) определим полную потенциальную энергию системы. Если рассматриваемая система – кристалл, в котором все частицы расположены в узлах пространственной решетки, то постоянную  $s$  с любой степенью точности можно определить, исходя из геометрических соображений. Так, например, в кристалле каменной соли каждую частицу окружают шесть ближайших соседних частиц, находящихся на расстоянии  $a$ , двенадцать соседних частиц, находящихся на расстоянии  $a\sqrt{2}$ , восемь – на расстоянии  $a\sqrt{3}$ , и т. д. Энергия отталкивания одной молекулы от всех остальных частиц в кристалле выражается уравнением

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{от}} &= \left( \frac{6A}{a^n} + \frac{12A}{\left(\frac{1}{2^2}a\right)^n} + \frac{8A}{\left(\frac{1}{3^2}a\right)^n} + \dots \right) = \\ &= \frac{6A}{a^n} \left( 1 + \frac{2}{2^2} + \frac{4}{3^2} + \dots \right) = \frac{cA s_n}{a^n}. \end{aligned}$$

Вернемся к (5). Поделив энергию на  $N$ , получим

$$u = \frac{1}{2} c (s_n A a^{-n} - s_m B a^{-m}). \quad (6)$$

Таким образом, средняя потенциальная энергия, приходящаяся на одну молекулу, – (6). Воспользовавшись условием равновесия  $-\left(\frac{du}{da}\right)_{a=a_s} = 0$ , найдем, что  $a_s$  – межатомное расстояние, характеризующее систему в условиях, когда ее потенциальная энергия имеет минимальное значение. Тогда для  $a_s$  получим соотношение

$$a_s^{n-m} = \frac{s_n n A}{s_m m B}.$$

Минимальную величину потенциальной энергии можно записать в двух эквивалентных формах:

$$u_s = \frac{1}{2} c s_m B a_s^{-m} \left( \frac{m}{n} - 1 \right) = \frac{1}{2} c s_n A a_s^{-n} \left( 1 - \frac{n}{m} \right). \quad (7)$$

Исключив  $A$  и  $B$  из уравнений (5) и (7), получим

$$u = \frac{u_s}{m-n} \left[ m \left( \frac{a_s}{a} \right)^n - n \left( \frac{a_s}{a} \right)^m \right]. \quad (8)$$

Полученное соотношение по форме напоминает уравнение Густава Ми (3), но теперь содержит величины, относящиеся не к паре изолированных частиц, и характеризует взаимодействие между атомами в конденсированном состоянии.

Избыток потенциальной энергии при бесконечном взаимном удалении частиц по сравнению с потенциальной энергией частиц, находящихся на расстоянии  $a_s$  одна от другой, равен внутренней теплоте сублимации или испарения  $\lambda_i = -u_s$ .

Рассмотрим методику измерения микротвердости. Для определения микротвердости индентор с нагрузкой  $F = mg$  делает укол и на поверхности исследуемого вещества остается отпечаток. Величина микротвердости  $H_\mu$  рассчитывается по формуле из [7]  $H_\mu = \frac{F}{S}$ , где  $S$  – площадь отпечатка,  $m^2$ .

Поскольку размер отпечатка не лимитирован, то рассмотрим случай, когда он равен размеру атома  $S = a_s^2$ . На рис. атом  $B$  под действием силы  $F$  сместится из равновесного положения и окажется в некотором промежуточном положении. Сила  $F$  в этом положении, будет уравновешиваться силой притяжения между атомами  $A - B$  и  $B - C$ , а также другими атомами расположенными в первой координационной сфере, и силой отталкивания между атомами  $B$  и  $D$ .

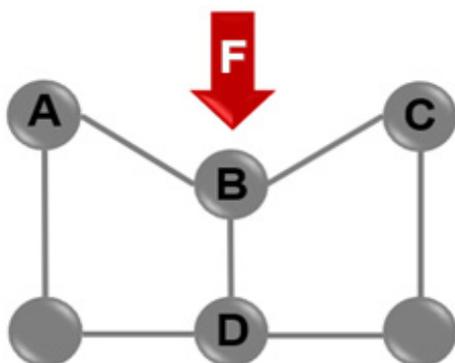


Схема воздействия индентора на кристаллическую решетку вещества  
Diagram of the effect of an indenter on the crystal lattice of a substance

Для определения межатомных сил, воспользуемся (8).

Сила взаимодействия между частицами равна производной  $\frac{du}{da}$ . Пренебрегая малыми силами отталкивания между атомами  $A - B$  и  $B - C$  и притяжения между  $B - D$ , с учетом проекции сил на направление действия силы  $F$ , получим

$$F = \frac{u_s z m n}{(m - n) a_s} \times \left[ \frac{1}{b_1} \left( \frac{a_s}{a_1} - \frac{a_2}{a_1} \right) \left( \frac{a_s}{a_1} \right)^{m+1} + \frac{1}{b_2} \left( \frac{a_s}{a_2} \right)^{n+1} \right],$$

где  $z$  – координационное число;  $\frac{z}{b_1}$  и  $\frac{z}{b_2}$  – количество атомов типа  $A$  и  $D$  соответственно,  $a_1$  – расстояние между атомами  $A$  и  $B$ ,  $m$ ;  $a_2$  – расстояние между атомами  $B$  и  $D$ ,  $n$ .

Подставляя  $F$  и  $S$  в соотношение (8), получим уравнение зависимости микротвердости от параметров и строения вещества

$$H_\mu = \frac{u_s z m n}{(m - n) a_s^3} \times \left[ \frac{1}{b_1} \left( \frac{a_s}{a_1} - \frac{a_2}{a_1} \right) \left( \frac{a_s}{a_1} \right)^{m+1} + \frac{1}{b_2} \left( \frac{a_s}{a_2} \right)^{n+1} \right]. \quad (9)$$

В большинстве случаев значения  $u_s$  и  $a_s$  неизвестны. Выразим их через известные величины. Усреднив межчастичные расстояния в кристалле, получим,  $a_s^3 = k \frac{V}{NA}$  [8]. Величину  $u_s$  можно записать через энергию  $U$  кристаллической решетки моля вещества  $u_s = \frac{U}{zNA}$  [8], где  $V$  – объем моля вещества,  $NA$  – число Авогадро,  $k$  – структурный коэффициент.

В этом случае (9) преобразуется к виду

$$H_\mu = \frac{U k m n}{(m - n) V} \times \left[ \frac{1}{b_1} \left( \frac{a_s}{a_1} - \frac{a_2}{a_1} \right) \left( \frac{a_s}{a_1} \right)^{m+1} + \frac{1}{b_2} \left( \frac{a_s}{a_2} \right)^{n+1} \right]. \quad (10)$$

Определение отношений, входящих в уравнение (10),  $\frac{a_s}{a_1}$  и  $\frac{a_s}{a_2}$  возможно из условия перестройки кристаллической решетки вещества под индентором, т. е. условий пластической деформации. Проанализируем это, используя (8).

При вдавливании индентора в кристалл расстояние  $a_1$  может увеличиваться не бесконечно, а до момента получения максимальной силы, т. е.  $d^2u/da^2 = 0$ .

При дальнейшем увеличении нагрузки на индентор расстояние между атомами резко увеличивается и связь разрывается:

$$\frac{d^2u}{da^2} = \frac{u_s m n}{(m - n) a_s^2} \times \left[ (n + 1) \left( \frac{a_s}{a} \right)^{n+2} - (m + 1) \left( \frac{a_s}{a} \right)^{m+2} \right] = 0,$$

$$(n+1)\left(\frac{a_s}{a}\right)^{n+2} = (m+1)\left(\frac{a_s}{a}\right)^{m+2},$$

$$\left(\frac{a_s}{a}\right)^{n-m} = \frac{m+1}{n+1},$$

Выражение для нахождения  $\frac{a_s}{a}$  примет вид

$$\frac{a_s}{a} = \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-m}}. \quad (11)$$

Для нахождения  $\frac{a_s}{a_2}$  воспользуемся равенством  $u = 0$

$$\frac{a_s}{a_2} = \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}}. \quad (12)$$

После подстановки (11) и (12) в (10) получаем:

$$H_{\mu} = \frac{Ukmn}{(m-n)V} \times \left[ \frac{1}{b_1} \left(1 - \frac{n}{m}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m+2}{n-m}} + \frac{1}{b_2} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n+1}{n-m}} \right]. \quad (13)$$

Полученное уравнение совпадает по виду с эмпирическим, предложенным в [5],  $H_{\mu} = b_3 U a_s^{-3}$ , где  $b_3$  – эмпирический коэффициент.

Уравнение (13) получено теоретически и множители  $m$ ,  $n$ ,  $b_1$ , и  $b_2$  имеют определенное физическое значение.

Зная теоретическую микротвердость металла, найдем ее зависимость от вида и концентрации растворенной примеси. Известно, что примесь образует с металлом твердый раствор. Растворение при постоянном давлении сопровождается изменением энтальпии  $\Delta H$  системы, т. е. энергии межчастичного взаимодействия. Кроме того, при растворении происходит изменение межчастичного расстояния на  $\Delta a$  в кристаллической решетке растворителя. Поэтому для аналитического вывода связи микротвердости с концентрацией примеси необходимо найти зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta a$  от концентрации и подставить их в (13).

Примем в общем случае, что при растворении примеси образуется неидеальный твердый раствор с энтальпией смешения  $\Delta H$  и объемом  $V$ , отличающимся от аддитивного на величину объема смешения  $\Delta V$ . В этом случае энергия и объем моля вещества с кристаллической решеткой рассчитываются, согласно [9], по уравнениям

$$U = U_1 \left[ 1 + x_2 \left( \frac{U_2}{U_1} - 1 \right) + \frac{\Delta H}{U_1} \right];$$

$$V = V_1 \left[ 1 + x_2 \left( \frac{V_2}{V_1} - 1 \right) + \frac{\Delta V}{V_1} \right], \quad (14)$$

где  $U$  – внутренняя энергия кристаллической решетки моля вещества, Дж;  $V$  – объем моля вещества, м<sup>3</sup>;  $x$  – содержание примеси, выраженное в молярных долях, моль/м<sup>3</sup>. Индекс 1 относится к растворителю, 2 – к примеси.

В случае, если растворено несколько примесей, уравнения (14) преобразуются к виду [10]:

$$U = U_1 \left[ 1 + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{U_i}{U_1} - 1 \right) + \frac{\Delta H}{U_1} \right];$$

$$V = V_1 \left[ 1 + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{V_i}{V_1} - 1 \right) + \frac{\Delta V}{V_1} \right], \quad (15)$$

где  $x_i$  – концентрации растворенных веществ.

Подставим соотношения (14) и (15) в (13):

$$H_{\mu} = H_{\mu 1} \frac{1 + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{U_i}{U_1} - 1 \right) + \frac{\Delta H}{U_1}}{1 + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{V_i}{V_1} - 1 \right) + \frac{\Delta V}{V_1}}, \quad (16)$$

где  $H_{\mu 1}$  – микротвердость растворителя.

Полученное уравнение удобно тем, что коэффициенты  $k$ ,  $n$ ,  $m$ , а также  $b_1$  и  $b_2$  включены в микротвердость растворителя, и поэтому нет необходимости их определять.

Проанализируем соотношение (16). Оно включает микротвердость сплава  $H_{\mu}$  и растворителя  $H_{\mu 1}$ , измерение которых не представляет трудности, а также внутренние энергии и молярные объемы известных веществ, входящих в сплавы. Остаются две величины – это энтальпия смешения  $\Delta H$  и объем смешения  $\Delta V$ . Объем смешения можно определить, используя данные рентгеноструктурного анализа.

Выразим энтальпию смешения  $\Delta H$  из соотношения (16). В результате преобразований получаем

$$\Delta H = \frac{U_1 (H_{\mu} - H_{\mu 1})}{H_{\mu 1}} \left[ 1 + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{V_i}{V_1} - 1 \right) + \frac{\Delta V}{V_1} \right] + U_1 \left[ \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{V_i}{V_1} - \frac{U_i}{U_1} \right) - \frac{\Delta V}{V_1} \right]. \quad (17)$$

В качестве  $U_1$  в (17) нами была выбрана теплота сублимации  $Q_1$ , так как именно она показывает энергию, затраченную на разрушение всех связей в моле вещества.

Для проверки справедливости (17) были выбраны трехкомпонентные твердые растворы на основе никеля. Одним из первых был изучен сплав Ni-Cr-Mo. Применительно к трехкомпонентному сплаву (17) будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta H = \frac{U_1(H_{\mu} - H_{\mu_1})}{H_{\mu_1}} \times \left[ 1 + x_2 \left( \frac{V_2}{V_1} - 1 \right) + x_3 \left( \frac{V_3}{V_1} - 1 \right) + \frac{\Delta V}{V_1} \right] + U_1 \left[ x_2 \left( \frac{V_2}{V_1} - \frac{U_2}{U_1} \right) + x_3 \left( \frac{V_3}{V_1} - \frac{U_3}{U_1} \right) - \frac{\Delta V}{V_1} \right]. \quad (18)$$

Расчеты, выполненные по этой формуле, показали, что энтальпия смешения сильно завышена. Проанализировав используемые уравнения, мы пришли к выводу, что в рассуждениях была допущена следующая ошибка: при переходе от уравнения (9) к (10), мы использовали число Авогадро, т. е. получалось, что при внедрении индентора в вещество все связи между атомами разрывались. На самом деле это не так. Разрушению подвергается только некоторая доля связей, при этом часть вещества в виде отдельных кластеров вытесняется из-под индентора и образует буртик вокруг области его внедрения. В связи с вышесказанным в (17) надо ввести поправочный коэффициент  $\sigma$ , равный отношению всех связей между атомами сплава к числу разорванных связей:

$$\Delta H = \frac{U_1(H_{\mu} - H_{\mu_1})}{\sigma H_{\mu_1}} \left[ 1 + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{V_i}{V_1} - 1 \right) + \frac{\Delta V}{V_1} \right] + U_1 \left[ \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{V_i}{V_1} - \frac{U_i}{U_1} \right) - \frac{\Delta V}{V_1} \right]. \quad (19)$$

В связи с тем, что определение коэффициента  $\sigma$  в полученном уравнении (19) весьма проблематично, была разработана методика, согласно которой величину  $\sigma$  определять не обязательно. Для этого воспользуемся нижеследующими рассуждениями.

Рассмотрим процесс образования сплава с точки зрения изменения его внутренней энергии. Возьмем три компонента, обозначенные нижними индексами 1, 2 и 3 в количестве  $A$ ,  $B$  и  $C$  молей

соответственно. Внутренние энергии этих веществ –  $U_1$ ,  $U_2$  и  $U_3$ . После сплавления внутренняя энергия одного моля стала равной  $U_{123}$ . При этом внутренняя энергия для одного моля вещества изменилась на значение энтальпии смешения  $\Delta H_{123}$  по сравнению с аддитивным значением. Исходя из закона сохранения энергии, можно записать:

$$(A + B + C)\Delta H_{123} = (A + B + C)U_{123} - (AU_1 + BU_2 + CU_3).$$

Для двойных сплавов можно записать аналогичные равенства:

$$(A + B)\Delta H_{12} = (A + B)U_{12} - (AU_1 + BU_2);$$

$$(A + C)\Delta H_{13} = (A + C)U_{13} - (AU_1 + CU_3); \quad (20)$$

$$(B + C)\Delta H_{23} = (B + C)U_{23} - (BU_2 + CU_3). \quad (21)$$

Сложив правые и левые части уравнений (20) и (21), получим для идеальных растворов соотношения

$$(A + B + C)(U_{123} - \Delta H_{123}) = 2^{-1} [(A + B)(U_{12} - \Delta H_{12}) + (A + C) \times (U_{13} - \Delta H_{13}) + (B + C)(U_{23} - \Delta H_{23})].$$

$$U_{123} = 0.5 \frac{A + B}{A + B + C} U_{12} + 0.5 \frac{A + C}{A + B + C} U_{13} + 0.5 \frac{B + C}{A + B + C} U_{23}; \quad (22)$$

$$\Delta H_{123} = 0.5 \frac{A + B}{A + B + C} \Delta H_{12} + 0.5 \frac{A + C}{A + B + C} \Delta H_{13} + 0.5 \frac{B + C}{A + B + C} \Delta H_{23}. \quad (23)$$

Примем, что соотношение (22) можно разделить на две независимые части, одна из которых справедлива для внутренней энергии одного моля, другая – для энтальпии смешения одного моля, т. е. соотношения (22), (23) будут справедливы:

$$\Delta H_{123} = 2^{-1} [(x_1 + x_2)\Delta H_{12} + (x_1 + x_3)\Delta H_{13} + (x_2 + x_3)\Delta H_{23}], \quad (24)$$

где  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  мольные доли первого, второго и третьего компонентов.

Уравнение (24) – это упрощение уравнений (22) и (23) в результате перехода от количества вещества к молярным долям.

Рассмотрим четырехкомпонентный сплав. Повторив выкладки, аналогичные вышеприведенным, получаем

$$\Delta H_{1234} = 3^{-1} \begin{bmatrix} (x_1 + x_2)\Delta H_{12} + (x_1 + x_3)\Delta H_{13} + \\ + (x_1 + x_4)\Delta H_{14} + (x_2 + x_3)\Delta H_{23} + \\ + (x_2 + x_4)\Delta H_{24} + (x_3 + x_4)\Delta H_{34} \end{bmatrix} \quad (25)$$

Таким образом, по подобию четырехкомпонентного сплава (25) можно вывести формулы для любого числа компонентов.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Следующий этап исследования – проверка справедливости вышеприведенной теории. На основе экспериментальных данных нужно доказать, что предложенные формулы справедливы. Для этого нами были изучены несколько трехкомпонентных металлических систем на основе никеля [7]. Как было ранее показано, для энтальпии смешения трехкомпонентных сплавов должно выполняться соотношение (25). Если умножить левую и правую части этого уравнения на величину  $\sigma$ , то можно воспользоваться формулой (19). Однако теперь мы перешли к некоторой новой величине, вычисляемой через микротвердость сплавов, которая не является энтальпией смешения, а только пропорциональна ей, причем коэффициент пропорциональности служит  $\sigma$ . Назовем эту величину *псевдоэнтальпией смешения*. Псевдоэнтальпия смешения для трехкомпонентных сплавов вычисляется по (18). Для двухкомпонентных сплавов формула будет аналогичной, только необходимо исключить третий компонент. Если доказать, что соотношение (24) справедливо в том случае, когда вместо энтальпии смешения в нем будет использована псевдоэнтальпия смешения, то можно быть уверенным, что оно справедливо и для самой энтальпии смешения, так как

переход от одной величины к другой совершается через один и тот же коэффициент  $\sigma$ .

Экспериментальное подтверждение справедливости построенной теории выходит за рамки этой статьи и будет опубликовано отдельно.

Необходимо отметить, что использование псевдоэнтальпии смешения как некоторой вспомогательной величины позволяет, с одной стороны, легко ее определить через микротвердость сплава. С другой стороны, имея набор значений псевдоэнтальпий смешения для двухкомпонентных сплавов, их можно легко скомбинировать и вычислить псевдоэнтальпию смешения многокомпонентного сплава, а от нее перейти к микротвердости данного сплава. Так появляется возможность теоретического определения микротвердости сплава любого состава.

**Заключение.** Таким образом, в представленной работе показана возможность определения энтальпии смешения твердых растворов на основе измерения их микротвердости. Несмотря на присутствие некоторых трудностей, считаем, что дальнейшая разработка этого направления, позволит преодолеть возникшие противоречия. Также необходимо отметить, что предложен метод, позволяющий теоретически рассчитать микротвердость еще не изученных сплавов. В ряде работ как зарубежных, так и российских авторов рассматриваются другие подходы к построению теории металлических сплавов [8]–[14]. Но, по нашему мнению, большинство из них – феноменологические, что сильно ограничивает их область применения. Необходимо отметить, что применение предложенной нами концепции нашло отражение в статье [15].

#### Список литературы

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // *Advanced Engin. Materials*. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567.
2. Ремпель А. А., Гельчинский Б. Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2020. Том 63. № 3-4. С. 248–253.
3. Yang X., Zhang Y., Liaw P. K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAlx high entropy alloys // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 36. P. 292–298. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.043.
4. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high en-

trophy alloy / B. Vishwanadh, N. Sarkar, S. Gangil, S. Singh, R. Tewari, G. K. Dey, S. Banerjee // *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 124. P. 146–150. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1.

5. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys // *Materials Chem. and Phys.* 2012. Vol. 132. P. 233–238. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

6. High-entropy alloys – a new era of exploitation / J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. K. Chen // *Materials Sci. Forum*. 2007. Vol. 560. P. 1–9. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.560.1.

7. Леонов В. В. Микротвердость одно- и двухфазных сплавов. Теория микротвердости и банк данных по микротвердости тройных твердых растворов на основе никеля. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. 326 с.

8. Determination of the thermodynamic properties of Ni-Ti, Ni-Al, and Ti-Al, and nickel-rich Ni-Al-Ti melts based on the atom and molecule coexistence theory / S.-C. Duan, X. Shi, M.-C. Zhang, B. Li, G.-X. Dou, H.-J. Guo, J. Guo // *J. of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 294. P. 111462. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111462.
9. Belyukov A., Olyanina N., Ladyanov V. The viscosity of liquid Co-Si-B alloys // *J. of Molecular Liquids*. 2019. Netherlands: Elsevier BV. T. 281. P. 204–215.
10. Khusnutdinov R. M., Viscosity of Cobalt Melt: Experiment, Simulation, and Theory / R. M. Khusnutdinov, A. V. Mokshin, A. L. Belyukov, N. V. Olyanina / *High Temperature*. Vol. 56, no. 2. P. 201–207. doi: 10.1134/s0018151x18020128.
11. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия: в 2 т. / пер. с англ. Н. Еремина; под общ. ред. чл.-кор. АН СССР Я. И. Герасимова. М.: Иностранная литература, 1962. 519 с.
12. Гуфан А. Ю. Модели неравновесных потенциалов в теории упорядочения, распада твердых растворов и деформационных фазовых переходов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. Ростов-на-Дону. Защищена 15.04.11.
13. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 312 с.
14. Xinzhen Li, En-Ge Wang. Computer simulations of molecules and condensed matter: From electronic structures to molecular dynamics. Peking University-World Scientific Advanced Physics Series. World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 2018. 280 p. doi: 10.1142/10718.
15. Никифоров А. Г., Ковалева А. А., Аникина В. В. Связь между микротвердостью сплавов Ni-Cr-Mo и энергией внедрения индентора в вещество // *Фундаментальные исследования*. Электрон. журн. РАЕ. № 9 (часть 7), 2014. С. 1517–1520.

### Информация об авторах

**Никифоров Александр Гениевич** – старший преподаватель кафедры фундаментального естественнонаучного образования, СФУ пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, Россия.  
E-mail: ag\_nikifouov@mail.ru

**Косарев Николай Иванович** – д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой фундаментального естественнонаучного образования, СФУ пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, Россия.  
E-mail: kosarev\_nikolai@mail.ru

**Феськова Елена Васильевна** – канд. пед. наук, доцент кафедры инженерного бакалавриата CDIO, СФУ пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, Россия.  
E-mail: feskova-ev@yandex.ru

### References

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // *Advanced Engin. Materials*. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567.
2. Rempel' A. A., Gel'chinskij B. R. Vysokojentropijnye splavy: poluchenie, svojstva, prakticheskoe primeneniye // *Izv. vuzov. Chernaja metallurgija*. 2020. T. 63. № 3-4. S. 248–253. (In Russ.).
3. Yang X., Zhang Y., Liaw P. K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAlx high entropy alloys // *Procedia Eng*. 2012. Vol. 36. P. 292–298. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.043.
4. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy / B. Vishwanadh, N. Sarkar, S. Gangil, S. Singh, R. Tewari, G. K. Dey, S. Banerjee // *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 124. P. 146–150. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1.
5. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys // *Materials Chem. and Phys*. 2012. Vol. 132. P. 233–238. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
6. High-entropy alloys – a new era of exploitation / J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. K. Chen // *Materials Sci. Forum*. 2007. Vol. 560. P. 1–9. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.560.1.
7. Leonov V. V. Mikrotverdost' odno- i dvuhfaznyh splavov. Teorija mikrotverdosti i bank dannyh po mikrotverdosti trojnyh tverdyh rastvorov na osnove nikelja. Krasnojarsk: Sib. feder. un-t, 2013. 326 s. (In Russ.).
8. Determination of the thermodynamic properties of Ni-Ti, Ni-Al, and Ti-Al, and nickel-rich Ni-Al-Ti melts based on the atom and molecule coexistence theory / S.-C. Duan, X. Shi, M.-C. Zhang, B. Li, G.-X. Dou, H.-J. Guo, J. Guo // *J. of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 294. P. 111462. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111462.
9. Belyukov A., Olyanina N., Ladyanov V. The viscosity of liquid Co-Si-B alloys // *J. of Molecular Liquids*. 2019. Netherlands: Elsevier BV. T. 281. P. 204–215.
10. Khusnutdinov R. M., Viscosity of Cobalt Melt: Experiment, Simulation, and Theory / R. M. Khusnutdinov, A. V. Mokshin, A. L. Belyukov, N. V. Olyanina / *High Temperature*. Vol. 56, no. 2. P. 201–207. doi: 10.1134/s0018151x18020128.
11. Melvin-H'juz Je. A. Fizicheskaja himija: v 2 t. / per. s angl. N. Eremina; pod obshh. red. chl.-kor. AN SSSR

Ja. I. Gerasimova. M.: Inostrannaja literatura, 1962. 519 s. (In Russ.)

12. Gufan A. Ju. Modeli neravnovesnyh potencialov v teorii uporjadochenija, raspada tverdyh rastvorov i de-  
formacionnyh fazovyh perehodov: dis. ... d-ra fiz.-mat.  
nauk: 01.04.07. Rostov-na-Donu. Zashhishhena 15.04.11.  
(In Russ.)

13. Kaplan I. G. Vvedenie v teoriju mezhmoleku-  
ljarnyh vzaimodejstvij. M.: Nauka. Glavnaja redakcija  
fiziko-matematicheskoy literatury, 1982. 312 s. (In Russ.)

14. Xin-zheng Li, En-Ge Wang Computer simulations  
of molecules and condensed matter: From electronic  
structures to molecular dynamics. Peking University-  
World Scientific Advanced Physics Series. World Scientific  
Publishing Co Pte Ltd. 2018. 280 p. doi: 10.1142/10718.

15. Nikiforov A. G., Kovaleva A. A., Anikina V. V. Svjaz'  
mezhdju mikrotverdost'ju splavov Ni-Cr-Mo i jenergiej  
vnedrenija indentora v veshhestvo // Fundamental'nye  
issledovanija. Jelektron. zhurn. RAE. № 9 (chast' 7), 2014.  
P. 1517–1520. (In Russ.).

#### Information about the authors

**Alexander G. Nikiforov** – Senior Lecturer at the Department of Fundamental Natural Science Education, SibFU av. Svobodny 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia.

E-mail: ag\_nikifouov@mail.ru

**Nikolay I. Kosarev** – Dr Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Fundamental Natural Science Education at SibFU av. Svobodny 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia.

E-mail: kosarev\_nikolai@mail.ru

**Elena V. Feskova** – Cand. Sci. (Pedag.), Associate Professor of Engineering Bachelor's Degree at CDIO, SibFU av. Svobodny 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia.

E-mail: feskova-ev@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 14.01.2025; принята к публикации после рецензирования 03.04.2025; опублико-  
вана онлайн 26.05.2025.

Submitted 14.01.2025; accepted 03.04.2025; published online 26.05.2025.

---